

(19) 【発行国】 日本国特許庁 ( J P )	(19) [Publication Office] Japanese Patent Office (JP)
(12) 【公報種別】 公開特許公報 ( A )	(12) [Kind of Document] Japan Unexamined Patent Publication (A)
(11) 【公開番号】 特開平 9 - 1 9 3 2 3 0	(11) [Publication Number of Unexamined Application] Japan Unexamined Patent Publication Hei 9 - 193230
(43) 【公開日】 平成 9 年 ( 1 9 9 7 ) 7 月 2 9 日	(43) [Publication Date of Unexamined Application] 1997 (1997) July 29 day
(54) 【発明の名称】 ポリカーボネート樹脂成形品の製造方法	(54) [Title of Invention] MANUFACTURING METHOD OF POLYCARBONATE RESIN MOLDED ARTICLE
(51) 【国際特許分類第 6 版】	(51) [International Patent Classification 6th Edition]
B29C 47/76	B29C 47/76
47/40	47/40
C08G 64/40 NPY	C08G 64/40 NPY
// B29K 69:00	// B29K 69: 00
【 F I 】	[FI]
B29C 47/76 9349-4F	B29C 47/76 9349-4F
47/40 9349-4F	47/40 9349-4F
C08G 64/40 NPY	C08G 64/40 NPY
【審査請求】 未請求	[Request for Examination] Examination not requested
【請求項の数】 5	[Number of Claims] 5
【出願形態】 O L	[Form of Application] OL
【全頁数】 5	[Number of Pages in Document] 5
(21) 【出願番号】 特願平 8 - 6 4 9 0	(21) [Application Number] Japan Patent Application Hei 8 - 6490
(22) 【出願日】 平成 8 年 ( 1 9 9 6 ) 1 月 1 8 日	(22) [Application Date] 1996 (1996) January 18 day
(71) 【出願人】	(71) [Applicant]
【識別番号】 0 0 0 2 1 5 8 8 8	[Applicant Code] 000215888
【氏名又は名称】 帝人化成株式会社	[Name] TEIJIN CHEMICALS LTD. (DB 69-089-1429)
【住所又は居所】 東京都千代田区内幸町 1 丁目 2 番 2 号	[Address] Tokyo Chiyoda-ku Uchisaiwai-cho 1-2-2

(72) 【発明者】

【氏名】 竹下 信志

【住所又は居所】 東京都千代田区内幸町 1 丁目 2 番 2 号 帝人化成株式会社内

(74) 【代理人】

【弁理士】

(57) 【要約】

【課題】 塩素化合物の含有量の極めて少ないポリカーボネート樹脂成形品の製造方法を提供するにある。

【解決手段】 ベントの直前より水を注入添加する機能をもつ箇所を 2 以上有する多段ベント付き二軸押出機を用いて、2 箇所以上から水を注入添加すると共にベントで脱気しながらポリカーボネート樹脂を混練押出することを特徴とするポリカーボネート樹脂成形品の製造方法。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 界面縮合法によって得られたポリカーボネート樹脂を混練押出するにあたり、ベントの直前より水を注入添加する機能をもつ箇所を 2 以上有する多段ベント付き二軸押出機を用いて、2 箇所以上から水を注入添加すると共にベントで脱気しながらポリカーボネート樹脂を混練押出することを特徴とするポリカーボネート樹脂成形品の製造方法。

【請求項 2】 多段ベント付き二軸押出機のベント数が 2 ～ 6 であり、水を注入添加する箇所が 2 ～ 6 である請求項 1 記載のポリカーボネート樹脂成形品の製造方法。

【請求項 3】 各注入添加箇所における水注入添加量が、供給ポリカーボネート樹脂 100 重量部当り 0.2 ～ 4 重量部である請求項 1 又は請求項 2 記載のポリカーボネート樹脂成形品の製造方法。

【請求項 4】 多段ベント付き二軸押出機のベント位置に相当するスクリュ部分の空間容積におけるポリカーボネート樹脂充填量が、20 体積%以下である請求項 1 ～ 3 のいずれか 1 項記載のポリカーボネート樹脂成形品の製造方法。

(72) [Inventor]

[Name] Takeshita Nobusane

[Address] Inside of Tokyo Chiyoda-ku Uchisaiwai-cho 1-2-2 Teijin Chemicals Ltd. (DB 69-089-1429)

(74) [Attorney(s) Representing All Applicants]

[Patent Attorney]

(57) [Abstract]

[Problem] It is to offer manufacturing method of polycarbonate resin molded article where content of chlorine compound quite is little.

[Means of Solution] As it fills adds water from 2 sites or more making use of multistage vented extruder which 2 or more it possesses site which has function which it fills adds water from immediately before vent, while the outgassing doing with vent, kneading it pushes out polycarbonate resin, the manufacturing method of polycarbonate resin molded article which designates thing as feature.

[Claim(s)]

[Claim 1] Polycarbonate resin which is acquired with interfacial condensation method kneading is pushed out, from 2 sites or more it fills it adds water making use of the multistage vented extruder which 2 or more it possesses site which has the function which it fills adds water from immediately before the vent, while outgassing doing with vent, kneading it pushes out the polycarbonate resin manufacturing method of polycarbonate resin molded article which designates thing as feature.

[Claim 2] Number of vents of multistage vented extruder is 2 to 6, manufacturing method of polycarbonate resin molded article which is stated in Claim 1 where site which it fills adds water is the 2 to 6.

[Claim 3] Water fill addition quantity in each injection site, manufacturing method of polycarbonate resin molded article which is stated in Claim 1 or Claim 2 which is a supply polycarbonate resin per 100 parts by weight 0.2 to 4 parts by weight.

[Claim 4] Polycarbonate resin filled amount in space volume of screw part amount which is suitable to the vent position of multistage vented extruder, manufacturing method of polycarbonate resin molded article which is stated in the any one claim of Claim 1 to 3 which is a 20 vol% or less.

【請求項 5】 各ベントの真空度が、50 Torr 以下である請求項 1～4 のいずれか 1 項記載のポリカーボネート樹脂成形品の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ポリカーボネート樹脂成形品の製造方法に関する。更に詳しくは、塩素化合物の含有量の極めて少ないポリカーボネート樹脂成形品、特に成形時に用いる金型の腐食や、光ディスクや磁気ディスク等の記録膜の腐食の極めて少ないポリカーボネート樹脂ペレット等の成形品の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】ポリカーボネート樹脂は透明性、耐熱性、耐衝撃性等に優れていることから射出成形、圧縮成形、押出成形、回転成形等によって熔融成形され、家電製品、日用品、光ディスク等多くの用途に供されている。かかるポリカーボネート樹脂、特に二価フェノールとホスゲンとを塩化メチレンの存在下反応させるいわゆる界面重合法によって製造されたポリカーボネート樹脂は、わずかではあるが塩化メチレンや未反応残基であるクロロホルム基を有する化合物等の塩素化合物を含有しており、これらの塩素化合物は熔融成形時に分解して酸性物質を発生し、金型腐食、光学ディスクや磁気ディスク等の記録膜腐食の原因になる。特に近年、成形サイクル短縮化によって金型腐食の問題が大きく取りざたされている。また光学ディスクや磁気ディスク等の記録膜も高密度に移り変わってきており、記録膜の腐食は大きな問題になる。

【0003】一方、熔融押出時に水を添加してポリカーボネート樹脂中の不純物を除去する方法が提案されている。特公平 5-48162 号公報には、塩化メチレン溶液から分離回収されたポリカーボネート樹脂粉末に、少量の水を添加してベント付き押出機で押出す方法が提案されている。また、本発明者らは 1 つ以上の減圧ベント付き押出機を用いて、圧縮熔融部から最遠のベント口までの間で、ポリカーボネート樹脂 100 重量部当たり 0.1～5 重量部の水を注入することを提案している（特公平 7-2364 号公報）。しかしながら

[Claim 5] Degree of vacuum of each vent, manufacturing method of polycarbonate resin molded article which is stated in the any one claim of Claims 1 through 4 which is a 50 Torr or less.

[Description of the Invention]

[0001]

[Technological Field of Invention] This invention regards manufacturing method of polycarbonate resin molded article. Furthermore details regard manufacturing method of polycarbonate resin pellet or other molded article whose corrosion of corrosion and optical disc and magnetic disk or other recording film of mold which is used at the time of polycarbonate resin molded article and especially formation where content of the chlorine compound quite is little quite is little.

[0002]

[Prior Art] Polycarbonate resin melt molding is done from fact that it is superior in the transparency, heat resistance and impact resistance etc by injection molding, compression molding, extrusion molding and rotational molding etc is offered to many application such as household appliance product, daily necessities and optical disc. This polycarbonate resin, especially bivalent phenol and phosgene as for polycarbonate resin which is produced by so-called interfacial polymerization method which under existing of methylene chloride reacts, it is little, but we contain compound or other chlorine compound which possesses chloroformate group which is a methylene chloride and a unreacted residue, these chlorine compound disassembling at time of the melt molding, generate acidic substance, become cause of mold corrosion, optical disc and magnetic disk or other recording film corrosion. Especially, problem of mold corrosion takes largely recently, with molding cycle compression conversion is done. In addition also optical disc and magnetic disk or other recording film have changed in high density, corrosion of recording film becomes big problem.

[0003] On one hand, adding water at time of melt extrusion, method which removes impurity in polycarbonate resin is proposed. Adding water of trace to polycarbonate resin powder which separation and recovery is done, from methylene chloride solution, method which it pushes out with vented extruder is proposed to Japan Examined Patent Publication Hei 5-48162 disclosure. In addition, these inventors between to most far vent, has proposed that water of polycarbonate resin per 100 parts by weight 0.1 to 5 parts by weight is filled from

、これらの方法はポリカーボネート樹脂中の不純物や塩素化合物をある程度除去できるものの、金型腐食や記録膜腐食を抑制するほどの効果は得られていない。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明の課題は、塩素化合物の含有量の極めて少ないポリカーボネート樹脂成形品の製造方法を提供するにある。ここでいう成形品は押出成形品全般を指し、ペレット等の成形材料も含む。塩素化合物の含有量の極めて少ない例えば塩素原子に換算して5ppm以下であるポリカーボネート樹脂のペレット等の成形材料は、射出成形時に用いる金型の腐食が極めて少なくなり、またかかるペレット等の成形材料から得られる光ディスクや磁気ディスク等はその記録膜の腐食が極めて少なくなる。

【0005】本発明者らは、上記課題を達成するため鋭意検討した結果、界面縮合法によって得られたポリカーボネート樹脂を混練押出するにあたり、ベントの直前より水を注入添加する機能を2箇所以上有する多段ベント付き二軸押出機を用いて、2箇所以上から水を注入添加すると共にベントで脱気しながらポリカーボネート樹脂を混練押出すれば、ポリカーボネート樹脂中に含まれる塩素化合物が、塩素原子に換算して5ppm以下になり、金型や記録膜の腐食が極めて少なくなることを見出した。この知見に基づいて更に検討を重ねた結果本発明に到達した。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】本発明は、界面縮合法によって得られたポリカーボネート樹脂を混練押出するにあたり、ベントの直前より水を注入添加する機能をもつ箇所を2以上有する多段ベント付き二軸押出機を用いて、2箇所以上から水を注入添加すると共にベントで脱気しながらポリカーボネート樹脂を混練押出することを特徴とするポリカーボネート樹脂成形品の製造方法である。

【0007】本発明においていうポリカーボネート樹脂は、二価フェノールとカーボネート前駆体、例えばホスゲンとを溶液の存在下で反応させて得られる芳香族ポリカーボネート樹脂であり、メチレンクロライド、1,2-ジクロロエチレン、クロロホルム等の塩素系有機溶媒の溶液から、分離回収された粉末状、微粒状又はフレーク状のものである。ここで

compression melting zone making use of the vacuum vented extruder of one or more, ( Japan Examined Patent Publication Hei 7 - 2364 disclosure ). But, as for these method although impurity and chlorine compound in polycarbonate resin can be removed certain extent, effect of extent which controls the mold corrosion and recording film corrosion is not acquired.

## [0004]

[Problems to be Solved by the Invention] Problem of this invention is to offer manufacturing method of polycarbonate resin molded article where the content of chlorine compound quite is little. molded article referred to here points to all extrusion molding, also pellet or other molding material includes. Converting to for example chlorine atom where content of chlorine compound quite is little, as for pellet or other molding material of polycarbonate resin which is a 5 ppm or less, corrosion of mold which is used at time of injection molding quite decreases, as for the optical disc and magnetic disk etc which are acquired from pellet or other molding material which in addition catches corrosion of recording film quite decreases.

[0005] As for these inventors, In order to achieve above-mentioned problem, result of diligent investigation, polycarbonate resin which is acquired with interfacial condensation method kneading is pushed out to hit, As it fills adds water from 2 sites or more making use of multistage vented extruder which 2 sites or more it possesses function which it fills adds the water from immediately before vent, while outgassing doing with the vent, kneading it pushes out polycarbonate resin, chlorine compound which is included in polycarbonate resin, converting to chlorine atom, it became 5 ppm or less, it discovered fact that corrosion of mold and recording film quite decreases. Furthermore it arrived in result this invention which repeats examination on basis of this knowledge.

## [0006]

[Means to Solve the Problems] Polycarbonate resin which is acquired with interfacial condensation method kneading it pushes out this invention, it hits, from 2 sites or more it fills it adds water making use of multistage vented extruder which 2 or more it possesses site which has the function which it fills adds water from immediately before the vent, while outgassing doing with vent, kneading it pushes out the polycarbonate resin, is a manufacturing method of polycarbonate resin molded article which designates thing as feature.

[0007] Regarding to this invention, polycarbonate resin which you say, bivalent phenol and the carbonate precursor and for example phosgene reacting under existing of solution, is aromatic polycarbonate resin which is acquired, from solution of methylene chloride, 1,2-dichloroethylene and the chloroform or other chlorine type organic solvent, powder, is fine grain

用いる二価フェノールとしては例えばヒドロキノン、レゾルシン、4, 4'-ジヒドロキシジフェニル、ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン(通称ビスフェノールA)、2, 2-ビス(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン(通称ビスフェノールZ)、2, 2-ビス(3-フェニル-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(3-イソプロピル-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ブタン、2, 2-ビス(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(3, 5-ジブromo-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホキシド、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルフィド、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルフィド、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルオキシド、9, 9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン、1, 3-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-5, 7-ジメチルアダマンタン等があげられる。なかでも改善効果が大い点でビスフェノールA、ビスフェノールZ、9, 9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン、1, 3-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-5, 7-ジメチルアダマンタンが好ましい。これらは単独で用いても、二種以上併用してもよい。また少量の三官能化合物を分岐剤として用いても、脂肪族二官能性化合物を少量共重合してもよい。

【0008】本発明で対象とするポリカーボネート樹脂としては、塩素化合物が塩素原子に換算して5~2000ppm含有するものが好ましい。更に好ましくは5~1500ppmである。塩素原子が5ppm未満のポリカーボネート樹脂では本発明を適用する必要性が小さく、2000ppmを超えると本発明を適用しても塩素原子に換算して5ppm以下を達成することが困難となり、本発明の目的を達成できない。かかる塩素化合物を含有するポリカーボネート樹脂は、界面重合法によって製造されるポリカーボネート樹脂であって僅かではあるが塩化メチレンや未反応残基であるクロロホーメート基を有する化合物等の塩素化合物を含有しており、本発明の対象とするに好ましい。

【0009】ポリカーボネート樹脂を製造する界面重合法を簡単に説明する。カーボネート前駆体としてホスゲンを用いる界面重合法では、通常酸結合剤及び有機溶媒の存在下で反応させる。酸結合剤としては例えば水酸化ナトリウムや水酸化カリウム等のアルカリ金属の水酸化物又はピリジン等のアミン化合物が用いられる。有機溶媒としては例えば塩化メチレン、クロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素が用いられる

or flake which separation and recovery are donethings such as. for example hydroquinone, resorcinol, 4,4'-di hydroxy biphenyl, bis (4 - hydroxyphenyl) methane, 1,1 - bis (4 - hydroxyphenyl) ethane, 2,2 - bis (4 - hydroxyphenyl) propane (common name bisphenol A) andthe 2,2 - bis (3 - methyl - 4 - hydroxyphenyl ) propane, 1,1 - bis (4 - hydroxyphenyl) cyclohexane (common name bisphenol Z) and 2,2 - bis (3 - phenyl - 4 - hydroxyphenyl ) propane, 2,2 - bis (3 - isopropyl - 4 - hydroxyphenyl ) propane, 2,2 - bis (4 - hydroxyphenyl) butane and 2,2 - bis (3,5-di methyl - 4 - hydroxyphenyl ) propane, 2,2 - bis (3,5-di bromo - 4 - hydroxyphenyl ) propane, the4,4'-di hydroxy diphenylsulfone, 4,4'-di hydroxy biphenyl sulfoxide, 4,4'-di hydroxy diphenylsulfide and 3,3'-di methyl - 4,4'-di hydroxy diphenylsulfide, you can list the4,4'-di hydroxy biphenyl oxide 9,9 - bis (4 - hydroxyphenyl) fluorene, 1,1 - bis (4 - hydroxyphenyl) - 3,3,5 - trimethylcyclohexane and 1,3 - bis (4 hydroxyphenyl) - 5,7-di methyl adamantane etc as bivalent phenol which isused here. Even among them bisphenol A, bisphenol Z, 9,9 - bis (4 - hydroxyphenyl) fluorene, 1,1 - bis (4 hydroxyphenyl) - 3,3,5 - trimethylcyclohexane and the1,3 - bis (4 - hydroxyphenyl) - 5,7-di methyl adamantane are desirable in point where improvement effect is large. Using and 2 kinds or more it is possible to jointly use these with thealone. In addition as branching agent using trifunctional compound of trace and trace itis possible to copolymerize aliphatic bifunctional compound.

[0008] chlorine compound converting to chlorine atom as polycarbonate resin which is made objectwith this invention, 5 to 2000 ppm those which are contained are desirable. Furthermore it is a preferably 5 to 1500 ppm . chlorine atom with polycarbonate resin under 5 ppm necessity which applies thethis invention becomes small, when it exceeds 2000 ppm, applying this invention, converting to chlorine atom, achieving 5 ppm or less with difficult, cannotachieve object of this invention. As for polycarbonate resin which contains this chlorine compound, being a polycarbonate resin which isproduced by interfacial polymerization method it is little, but we contain compound or other chlorine compound whichpossesses chloroformate group which is a methylene chloride and a unreacted residue make object of the this invention it is desirable.

[0009] Interfacial polymerization method which produces polycarbonate resin is explained simply. With interfacial polymerization method which uses phosgene as carbonate precursor, usually itreacts under existing of acid scavenger an organic solvent. It can use hydroxide or pyridine or other amine compound of for example sodium hydroxide or potassium hydroxide or other alkali metal as acid scavenger. It

。また反応促進のために例えば第三級アミンや第四級アンモニウム塩等の触媒を用いることができ、分子量調節剤として例えばフェノールやp-tert-ブチルフェノールのようなアルキル置換フェノール等の末端停止剤を用いることが望ましい。反応温度は通常0～40℃、反応時間は数分～5時間、反応中のpHは10以上に保つのが好ましい。

【0010】本発明で用いる多段ベント付き二軸押出機は、ベントの数が2箇所以上必要であり、好ましくは2～6箇所である。また水を注入添加する箇所はベント数よりも少なくてもよいが2箇所以上必要であり、好ましくは2～6箇所である。ベント数及び水注入箇所が1箇所では得られたポリカーボネート樹脂成形品中に残存塩素が多く、また、あまりベント数が多くなりすぎると押出機のL/Dが長くなるため樹脂のヤケ等の悪影響が発生し易くなる。ベント直前の水注入添加箇所は、各ベント部に設置する必要はなく、必要に応じて2箇所以上の注入添加位置を決定すればよい。

【0011】水の注入添加量は、あまりに少ないと水注入添加の効果が発現せず、ポリカーボネート樹脂中の塩素化合物が、塩素原子に換算して5ppm以下になり難く、またあまりに多くなるとベント部における脱気が不十分になりポリカーボネート樹脂に対し加水分解等の悪影響を及ぼすようになるので、各注入添加位置における水注入添加量を供給ポリカーボネート樹脂100重量部当たり0.2～4重量部にするのが好ましい。

【0012】多段ベント付き二軸押出機のベント位置に相当するスクリー部分の空間容積におけるポリカーボネート樹脂充填量は20体積%以下であることが好ましい。ポリカーボネート樹脂があまりに高密度で充填されると、脱気効率が悪くなり、得られるポリカーボネート樹脂中の塩素化合物が、塩素原子に換算して5ppm以下になり難くなり、本発明の目的を達成し難くなる。

【0013】各ベントの真空度は、50Torr以下であることが好ましい。更に好ましくは30Torr以下である。真空度が十分でないと注入添加した水がベント部にて十分に除去できず、ポリカーボネート樹脂に加水分解等の悪影響を及ぼすようになるので好ましくない。

【0014】混練時のポリカーボネート樹脂の樹脂温度は2

can use for example methylene chloride and chlorobenzene or other halogenated hydrocarbon as organic solvent. In addition be able to use for example tertiary amine and quaternary ammonium salt or other catalyst because of thereaction promotion, it is desirable to use alkyl substituted phenol or other end capping agent like for example phenol and p - t-butyl phenolas molecular weight regulator. As for reaction temperature it is desirable usually as for 0 to 40 °C and the reaction time as for pH which is in several minutes to 5 hours and reaction to maintainat 10 or more.

[0010] As for multistage vented extruder which is used with this invention, quantity of ventis 2 sites or more necessary, is preferably 2 to 6 site. In addition site which it fills adds water may be little incomparison with number of vents , but it is 2 sites or more necessary, is a preferably 2 to 6 site. When number of vents and water injection site with 1 site remaining chlorine become toomany, in addition, excessively number of vents many in polycarbonate resin molded article which isacquired, because L/D of extruder becomes long, scorching or other adverse effect ofthe resin is likely to occur. If water injection site immediately before vent does not have thenecessity to install in each vent and should have decided filladdition position of according to need 2 sites or more.

[0011] As for fill addition quantity of water, When it is little in remainder, effect of water fill addition not toreveal, chlorine compound in polycarbonate resin, converting to chlorine atom, to bedifficult to become 5 ppm or less, in addition when excessively it becomesmany, outgassing in vent to become insufficient, because it reachesthe point where hydrolysis or other adverse effect is caused vis-a-vis polycarbonate resin, it isdesirable to designate water fill addition quantity in each fill addition position as thesupply polycarbonate resin per 100 parts by weight 0.2 to 4 parts by weight.

[0012] As for polycarbonate resin filled amount in space volume of screw part amount which is suitable tothe vent position of multistage vented extruder it is desirable to be a 20 vol% or less. When polycarbonate resin is filled excessively with high density, degassing efficiency becomesbad, chlorine compound in polycarbonate resin which is acquired, converts tothe chlorine atom and becomes difficult to become 5 ppm or less, becomes difficultto achieve object of this invention.

[0013] Degree of vacuum of each vent is 50 Torr or less, ng is desirable. Furthermore it is a preferably 30 Torr or less. Unless degree of vacuum is fully, water which it fills adds bein thevent , not be able to remove in fully, because it reaches thepoint where hydrolysis or other adverse effect is caused to polycarbonate resin it is not desirable.

[0014] Resin temperature of polycarbonate resin at time of kne

60 ~ 320 °C が好ましい。樹脂温度が 260 °C 未満では、ポリカーボネート樹脂の熔融粘度が高く混練が困難になる。また、320 °C を越えるとポリカーボネート樹脂の熱分解が激しくなり好ましくない。

## 【0015】

【発明の実施の形態】以下に実施例をあげて本発明を更に説明する。なお、実施例中の部は重量部であり、評価は下記の方法によった。

(1) 樹脂充填率：各条件にて押出が定常状態になった後、原料供給及びスクリーを同時に停止し、スクリーをシリンダーより抜取った後、ベント部に相当する部分に滞留している樹脂の重量より樹脂充填率を計算した。

(2) 樹脂温度：押出機のノズルより押出された熔融樹脂の温度を、横河（株）製デジタルポケット型温度計を用いて測定した。

(3) 塩素原子量：試料を完全燃焼させて生成した塩化水素（HCl）を電量的に発生させた銀イオン（Ag<sup>+</sup>）で滴定し定量した。

(4) 比粘度（ $\eta_{sp}$ ）：塩化メチレン 100 ml に、ポリカーボネート樹脂 0.7 g を溶解した溶液を 20 °C で測定した。

(5) 金型腐食：炭素鋼（S50C）製の金型を用い、各例で得た乾燥ペレットを射出成形機〔東芝機械（株）製 IS-150EN〕によりシリンダー温度 300 °C、金型温度 50 °C、成形サイクル 2.0 秒で縦 70 mm、横 50 mm、厚み 2 mm の平板を 800 枚連続成形し、使用済み金型を 50 °C × 90 % RH 中で 2 時間放置した時の金型表面の状態を目視観察した。評価の指数は、錆なしを 0、点状の錆を 1、部分的に赤褐色の錆を 2、全面に赤褐色の錆を 3 とした。

【0016】【実施例 1 ~ 13 及び比較例 1 ~ 7】ベントの数が 3 箇所（ホッパーに近いベントからという）で各ベント部直前に水注入添加箇所（ホッパーに近いベントからという）設けたスクリー径 46 mm の 2 軸押出機〔（株）神戸製鋼所製 HYPERKTX-46〕により、表 1 記載の原料樹脂（ポリカーボネート樹脂）を用い、表 1 記載の押出条件でストランド状に押出し、カットしてペレットを製造した。ペレット中の塩素原子量とペレットの比粘度を表 1 に示した。なお、表中の水注入添加量は樹脂 100 部当りの量である。

adding 260 to 320 °C is undesirable. resin temperature under 260 °C, melt viscosity of polycarbonate resin to be high kneading becomes difficult. In addition, when it exceeds 320 °C thermal decomposition of polycarbonate resin becomes extreme and is not desirable.

## [0015]

[Embodiment of Invention] Listing execution example below, furthermore you explain this invention. Furthermore, part in Working Example was parts by weight, appraisal depended on below-mentioned method.

(1) Resin fill factor : After with each condition extrusion had become steady state, raw material supply and the screw were stopped simultaneously, after pulling out screw from cylinder, in portion which is suitable to vent resin fill factor was calculated from weight of resin which residence has been done.

(2) Resin temperature : It measured temperature of molten resin which extrusion is done, making use of Yokogawa Ltd. make digital pocket mold temperature meter from nozzle of extruder.

(3) Chlorine atomic weight : Complete incineration doing sample, titration it did with silver ion (Ag<sup>+</sup>) which generates hydrogen chloride (HCl) which it forms in electric quantitative and quantification did.

(4) Specific viscosity (sp): Solution which melts polycarbonate resin 0.7g in methylene chloride 100 ml, was measured with the 20 °C.

(5) Mold corrosion : Vertical 70 mm, side 50 mm, flat sheet of thickness 2 mm 800 the continuous molding was done with cylinder temperature 300 °C, mold temperature 50 °C and molding cycle 20 second making use of mold of carbon steel (S50C) make, dried pellet which is acquired with each example with injection molding machine [Toshiba Machine Co. Ltd. (DB 69-055-0983) make IS-150EN], when 2 hours leaving after use mold in the 50 °C X 90 % RH, state of mold surface visual observation was done. exponent of appraisal, rust none rust of 0 and point the rust of 1 and partially reddish brown designated rust of reddish brown as 3 in 2 and entire surface.

[0016] [Working Example 1 to 13 and Comparative Example 1 to 7] Quantity of vent being 3 place (From vent which is close to hopper you call), with extrusion condition which is stated in Table 1 water injection site (From vent which is close to hopper you call) with twin screw extruder [Kobe Steel Ltd. (DN 69-053-5018) make HYPERKTX-46] of the screw diameter 46 mm diameter which is provided, is stated in Table making use of the starting material resin (polycarbonate resin) which immediately before each vent, extrusion and cutting off

得られたペレットを120℃の熱風循環式乾燥機にて5時間乾燥した後金型腐食試験に供した。金型腐食結果を表1に示した。

in strand, it produced pellet. chlorine atomic weight in pellet and specific viscosity of pellet were shown in the Table 1. Furthermore, water fill addition quantity of in the table is the quantity per resin 100 parts. pellet which is acquired 5 hours after drying, was offered to mold corrosion test with hot air circulating type dryer of 120 °C. mold corrosion result was shown in Table 1.

【0017】

[0017]

【表1】

[Table 1]

	原 料 樹 脂	押 出 条 件								燃 焼 塩 素 度 (°C)	押出後 比粘度	金 型 腐 食	
		充填率 (体積%)	押出量 (kg/時)	水注入添加量 (部)			ベント真空度 (Torr)						
				①	②	③	①	②	③				
実施例 1	A	13	30	無	0.9	0.9	22.2	8.4	7.8	283	2.9	0.285	0
実施例 2	A	18	50	無	1.0	1.0	22.3	8.7	8.7	278	3.5	0.284	0
実施例 3	A	18	50	無	0.4	0.5	21.7	8.4	8.7	283	3.2	0.285	0
実施例 4	A	18	50	無	1.5	1.5	21.5	13.6	13.2	274	1.7	0.285	0
実施例 5	A	18	50	無	1.9	2.1	21.6	15.2	15.2	271	4.1	0.285	0
実施例 6	A	11	50	無	0.9	0.9	21.9	12.5	12.9	295	1.2	0.285	0
実施例 7	A	12	50	無	0.8	0.8	22.1	16.1	15.6	284	1.6	0.284	0
実施例 8	A	15	50	無	1.0	0.9	22.1	9.5	9.2	289	3.3	0.285	0
実施例 9	A	15	50	1.2	1.3	1.4	25.0	29.8	29.9	288	1.4	0.285	0
実施例 10	B	18	50	無	1.0	1.0	30.3	9.0	8.7	281	3.8	0.285	0
実施例 11	C	18	50	無	1.0	1.0	38.4	12.0	11.8	279	4.3	0.285	0
実施例 12	E	18	50	無	1.0	0.9	24.7	23.8	25.1	307	4.6	0.404	0
実施例 13	F	11	25	無	1.5	1.3	22.0	19.9	20.4	318	2.0	0.390	0
比較例 1	A	35	50	無	1.0	1.1	23.4	10.4	10.6	276	8.5	0.285	1
比較例 2	A	18	50	無	無	無	21.3	12.6	12.5	279	40	0.285	2
比較例 3	A	18	50	無	0.8	無	21.3	14.8	14.1	283	13	0.285	1
比較例 4	A	18	50	無	無	0.8	21.7	13.9	14.2	279	16	0.285	1
比較例 5	A	18	50	無	無	1.8	21.7	16.2	16.3	278	14	0.285	1
比較例 6	D	18	50	無	1.0	1.0	45.7	18.0	18.2	277	11	0.285	1
比較例 7	A	35	50	無	無	無	無	無	28.3	280	140	0.285	3

【0018】表1における原料樹脂の記号は、下記のものを示す。

A: ビスフェノールAとホスゲンを塩化メチレン中で常法により反応させて得た比粘度が0.285で、塩素原子として410ppmの塩素化合物を含有するポリカーボネート樹脂。

B: ビスフェノールAとホスゲンを塩化メチレン中で常法により反応させて得た比粘度が0.285で、塩素原子として970ppmの塩素化合物を含有するポリカーボネート樹脂。

C: ビスフェノールAとホスゲンを塩化メチレン中で常法により反応させて得た比粘度が0.285で、塩素原子として1480ppmの塩素化合物を含有するポリカーボネート樹脂

[0018] Symbol of starting material resin in Table 1 shows below-mentioned ones.

A: Polycarbonate resin which contains chlorine compound of 410 ppm reacting with the conventional method, specific viscosity which it acquires being 0.285 in methylene chloride, with the bisphenol A and phosgene as chlorine atom.

B: Polycarbonate resin which contains chlorine compound of 970 ppm reacting with the conventional method, specific viscosity which it acquires being 0.285 in methylene chloride, with the bisphenol A and phosgene as chlorine atom.

C: Polycarbonate resin which contains chlorine compound of 1480 ppm reacting with the conventional method, specific viscosity which it acquires being 0.285 in methylene chloride,



D: ビスフェノールAとホスゲンを塩化メチレン中で常法により反応させて得た比粘度が0.285で、塩素原子として2520ppmの塩素化合物を含有するポリカーボネート樹脂。

E: ビスフェノールAとホスゲンを塩化メチレン中で常法により反応させて得た比粘度が0.406で、塩素原子として1270ppmの塩素化合物を含有するポリカーボネート樹脂。

F: ビスフェノールZとホスゲンを塩化メチレン中で常法により反応させて得た比粘度が0.392で、塩素原子として100ppmの塩素化合物を含有するポリカーボネート樹脂。

【0019】

【発明の効果】表1より明らかなように、本発明の製造法で製造されたポリカーボネート樹脂は、溶融成形の際の金型腐食の発生が、極めて少ないという効果を奏する。

withthe bisphenol A and phosgene as chlorine atom.

D: Polycarbonate resin which contains chlorine compound of 2520 ppm reacting with theconventional method , specific viscosity which it acquires being 0.285 in methylene chloride, withthe bisphenol A and phosgene as chlorine atom.

E: Polycarbonate resin which contains chlorine compound of 1270 ppm reacting with theconventional method , specific viscosity which it acquires being 0.406 in methylene chloride, withthe bisphenol A and phosgene as chlorine atom.

F: Polycarbonate resin which contains chlorine compound of 100 ppm reacting with theconventional method , specific viscosity which it acquires being 0.392 in methylene chloride, withthe bisphenol Z and phosgene as chlorine atom.

[0019]

[Effects of the Invention] As been clear from Table 1 , polycarbonate resin which is produced with theproduction method of this invention, case of melt molding has effect thatoccurrence of mold corrosion, quite is little.